

PC

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 6/04, 6/06, B01J 31/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14665 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1991 (03.10.91)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00543</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 1991 (20.03.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 09 910.5 28. März 1990 (28.03.90) DE</p> <p>(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(72) Erfinder: HERRMANN, Wolfgang, Anton ; Gartenstrasse 69, D-8050 Freising (DE). WAGNER, Werner ; Schlierseestrasse 29, D-8000 München (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: USE OF ORGANIC DERIVATIVES OF RHENIUM OXIDES AS CATALYSTS FOR ETHENOLYTIC METATHESIS OF OLEFINIC COMPOUNDS AND PROCESS FOR ETHENOLYTIC METATHESIS OF OLEFINIC COMPOUNDS USING THESE CATALYSTS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ORGANISCHEN DERIVATEN VON RHENIUMOXIDEN ALS KATALYTOREN ZUR ÄTHENOLYTISCHEN METATHESSE OLEFINISCHER VERBINDUNGEN UND VERFAHREN ZUR ÄTHENOLYTISCHEN METATHESSE VON OLEFINISCHEN VERBINDUNGEN MIT HILFE DIESER KATALYSATOREN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to the use of compounds of general formula (I): $R^1_aRe_bO_c$, where a is 1 to 6, b is 1 to 4, and c is 1 to 14 and the sum of a, b and c is compatible with the penta- or heptavalency of the rhenium and provided that c is not greater than 3b, and where R^1 is an alkyl residue with 1 to 9 carbon atoms, a cycloalkyl residue with 5 to 10 carbon atoms or an aralkyl residue with 7 to 9 carbon atoms or an aralkyl residue with 7 to 9 carbon atoms, where R^1 can be at least partially fluorinated, the compounds contain not more than three groups with more than 6 carbon atoms per rhenium atom and at least one hydrogen atom is also linked to the carbon atom in the α position, which are applied to oxidic carrier materials, as catalysts for ethenolytic metathesis of olefinic compounds. The invention also relates to a process for metathesis of olefins in which carbon atoms and Z stands for H or a non-aromatic hydrocarbon residue with 1 to 6 carbon atoms, but Y and Z are not hydrogen simultaneously, and the substituent R^2 is H, alkyl, halogen, $COOR^3$ or OR^4, where R^3 and R^4 stand for alkyl with 1 to 15, preferably 1 to 6, carbon atoms or phenyl, which can also contain 1 to 3 substituents on the ring or where R^4 stands for trialkylsilyl R^5_3Si, where R^5 stands for alkyl with 1 to 5, preferably 1 to 3, carbon atoms, are reacted with ethylene on catalysts consisting of oxidic support materials which are applied to the rhenium compounds of the above-mentioned type.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1_a R_2 b O_c$ (I), worin a 1 bis 6, b 1 bis 4 und c 1 bis 14 sind und die Summe von a, b und c so ist, dass sie der 5- bis 7-Wertigkeit des Rheniums gerecht wird mit der Massgabe, dass c nicht grösser als 3.b ist, und worin R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 9 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen oder einen Aralkylrest mit 7 bis 9 C-Atomen darstellt, wobei R^1 wenigstens teilweise fluoriert sein kann, die Verbindungen nicht mehr als drei Gruppen mit mehr als 6 C-Atomen je Rheniumatom enthalten und an das C-Atom in α -Stellung noch wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist, die auf oxydische Trägermaterialien aufgebracht sind, als Katalysatoren zur äthenolytischen Metathese olefinischer Verbindungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Metathese von Olefinen, bei dem man Olefine des Typs $YCZ-CZ-(CX_2)_nR^2$ (II), worin n eine ganze Zahl von 1 bis 28, X H oder F ist, Y H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen ist und Z H oder einen nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, wobei Y und Z jedoch nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und der Substituent R^2 H, Alkyl, Halogen, $COOR^3$ oder OR^4 ist, worin R^3 und R^4 Alkyl mit 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 6, kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, das am Ring noch 1 bis 3 Substituenten enthalten kann oder worin R^4 Trialkylsilyl R^5_3Si ist, worin R^5 Alkyl mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen darstellt, mit Äthylen an Katalysatoren umsetzt, die aus oxydischen Trägermaterialien bestehen, auf die Rheniumverbindungen der vorgenannten Art aufgebracht sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	CR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumanien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TC	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Verwendung von organischen Derivaten von Rheniumoxiden als Katalysatoren zur äthenolytischen Metathese olefinischer Verbindungen und Verfahren zur äthenolytischen Metathese von olefinischen Verbindungen mit Hilfe dieser Katalysatoren

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur sogenannten äthenolytischen Metathese (Äthenolyse) von nicht-funktionalisierten und funktionalisierten Olefinen unter Verwendung von organischen Derivaten von Rheniumoxiden, sowie auf die Verwendung von solchen Derivaten als Katalysatoren zu dieser Äthenolyse.

Der Begriff Äthenolyse bezeichnet die Spaltung von olefinischen Verbindungen in Gegenwart des Olefin-Grundkörpers Äthylen, und zwar in der Weise, daß die Doppelbindungen des betreffenden Olefins und des Äthylens auseinandergebrochen werden und sich die resultierenden Bruchstücke in statistischer Weise zu neuen olefinischen Verbindungen vereinigen. Dabei entsteht ein einziges Produkt dann, wenn man ein symmetrisches Monoolefin einsetzt. Aus einem unsymmetrischen Monoolefin erhält man zwei verschiedene Produkte. Bei Einsatz von Di- und Oligoolefinen erhöht sich die Zahl der Produkte entsprechend. Zur Äthenolyse von Olefinen gehört im weiteren Sinne auch die Ringöffnung von Cycloolefinen, wobei man aus einem Cycloolefin mit n Ringgliedern durch Äthenolyse ein ω, ω' -Diolefin mit $n + 2$ Kettengliedern erhält.

Äthenolytische Olefin-Spaltungen sind für die Herstellung von Fein- und Großchemikalien seit geraumer Zeit von industriiellem Interesse. So sind das Phillips-Verfahren zur Herstellung von Neohexen (3,3-Dimethyl-1-buten) und das Shell-Verfahren zur Herstellung von ω, ω' -Diolefinen, die als Vernetzer bei der Olefin-Polymerisation oder zur Herstellung bifunktioneller Verbindungen technisch wichtig sind, industrielle Beispiele der katalytischen Olefin-Äthenolyse.

Während man bei der herkömmlichen Olefin-Metathese, zumeist "Selbstmetathese" genannt, den Zweck verfolgt, ein unsymmetrisches Olefin in zwei andere Olefine mit kürzerer oder längerer C-Atomkette überzuführen oder ein cyclisches
5 Olefin ringöffnend zu di- bzw. polymerisieren, unterscheidet sich die Äthenolyse davon dergestalt, daß man grundsätzlich endständige Olefine (α -Olefine) erzeugt, wobei die Fragmente, die durch den Bruch des Ausgangsolefins an der Doppelbindung entstehen, jeweils um
10 eine CH₂-Gruppe verlängert werden. Die Äthenolyse innenständiger Olefine ist somit das Gegenstück zur Selbstmetathese von α -Olefinen.

Die Äthenolyse ist praktisch immer eine Druckreaktion und insofern auch verfahrenstechnisch von der herkömmlichen
15 Olefin-Metathese unterschieden. In aller Regel hat man auch unterschiedliche Katalysatoren für die beiden Prozesse verwendet.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Verbindungen der allgemeinen Formel R¹_aRe_bO_c (I), worin a 1 bis 6, b 1
20 bis 4 und c 1 bis 14 sind und die Summe von a, b und c so ist, daß sie der 5- bis 7-Wertigkeit des Rheniums gerecht wird mit der Maßgabe, daß c nicht größer als 3·b ist, und worin R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 9 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen oder einen Aralkylrest
25 mit 7 bis 9 C-Atomen darstellt, wobei R¹ wenigstens teilweise fluoriert sein kann, die Verbindungen nicht mehr als drei Gruppen mit mehr als 6 C-Atomen je Rheniumatom enthalten und an das C-Atom in α -Stellung noch wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist, die auf oxydische
30 Trägermaterialien aufgebracht sind, als Katalysatoren (Heterogenkatalysatoren) für die Äthenolyse (äthenolytische Metathese) kettenförmiger und zyklischer, nicht-funktionalisierter und funktionalisierter Olefine eignen.
Bei der Verwendung dieser Katalysatoren kann sogar auf die
35 aus vielen Gründen nachteilige Verwendung zusätzlicher Aktivatoren ("Cokatalysatoren") verzichtet werden, wie dies nach älteren Verfahren erforderlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Äthenolyse von olefinischen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man nicht-funktionalisierte oder funktionalisierte Olefine des Typs $YCZ=CZ-(CX_2)_nR^2$ (II), worin n eine ganze Zahl von 1 bis 28, X H oder F ist, Y H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen ist und Z H oder einen nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, Y und Z jedoch nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und der Substituent R^2 H, Alkyl, Halogen, $COOR^3$ oder OR^4 ist, worin R^3 und R^4 Alkyl mit 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen oder Phenyl sind, das am Ring noch 1 bis 3 Substituenten enthalten kann oder worin R^4 Trialkyl-silyl R^5_3Si ist, worin R^5 Alkyl mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen darstellt, mit Äthylen an Katalysatoren umsetzt, die aus oxydischen Trägermaterialien bestehen, auf die Verbindungen der vorgenannten Art aufgebracht sind. Wenn Z von H verschieden ist, ist es vorzugsweise offenkettiges Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen. Z als Alkyl ist z. B. Cyclohexyl, vorzugsweise aber offenkettiges Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen. Wenn Z Phenyl ist, können die Substituenten Halogen, z. B. Fluor, Chlor oder Brom, NO_2 , NR^6R^7 , OR^8 und/oder Alkyl sein. Die Reste R^6 , R^7 und R^8 sind gleich oder verschieden und können Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen sein. R^2 als Halogen kann Fluor, Chlor, Brom oder Jod sein. Die beiden Z können gleich oder verschieden sein. Wenn Z Wasserstoff und R^2 Halogen ist, ist dieses bevorzugt Brom. Verbindungen, in denen wenigstens ein X = F ist, sind z. B. 1,6-Di-(perfluor-n-hexyl)-hexen(3) der Formel $(n-C_6F_{13})-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-(n-C_6F_{13})$ und Perfluorpropen C_3F_6 . Die Gliederzahl n variiert darin vorzugsweise im Bereich von 1 bis 12 und insbesondere bis 8.

Die Katalysatoren sind also nicht nur bei Olefinen mit Z = H, sondern auch bei der Äthenolyse teilweise fluorierter Olefine wirksam. Sie eignen sich auch für die Äthenolyse innenständiger, funktionalisierter Olefine der Formel $R^9CH=CH-(CH_2)_nR^{10}$ (III), worin R^9 ein verzweigter oder zweckmäßig unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen,

5 R^{10} ein Carboxyalkylrest ist, worin der Alkylrest zweckmäßig 1 bis 4 C-Atome hat und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 darstellt. Beispielhaft sei Methyloleat genannt ($R^9 = n\text{-Octyl}$, $R^{10} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $n = 7$).

10 Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren katalysieren jedoch nicht nur die Äthenolyse offenkettiger Verbindungen, sondern auch die ringöffnende Äthenolyse von Cycloolefinen und cyclischen Kohlenwasserstoffen mit mehreren olefinischen Strukturelementen. Beispiele sind Cycloocten, 1,5-Cyclooctadien und Cycloolefine mit bis zu 20 Kettengliedern, außerdem cyclische Di- und Oligoolefine, die noch heteroatomhaltige Funktionen tragen.

15 In der Formel I bedeutet R^1 eine organische Gruppe, die über ein Kohlenstoffatom, an das noch wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist, an das Metall Rhenium gebunden ist, und zwar Alkylreste mit 1 bis 9 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 C-Atomen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder 1-Norbornyl, oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen, wie Benzyl, vorzugsweise aber Methyl. Die Begriffe Alkyl und Cycloalkyl beinhalten naturgemäß, daß diese Gruppen keine Mehrfachbindungen enthalten. In den Verbindungen kommt aus sterischen Gründen die Anwesenheit 20 von mehr als drei Gruppen mit mehr als 6 C-Atomen je Rheniumatom nicht in Betracht; zweckmäßig enthalten die Verbindungen nur höchstens eine solche Gruppe. Der Begriff der Metathese schließt hierbei die Ringöffnung 25 von Cycloolefinen ein.

30 Von den Verbindungen der Formel I sind das CH_3ReO_3 , das $(\text{CH}_3)_6\text{Re}_2\text{O}_3$, das $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ und das Pentamethylcylopentadienylrheniumtrioxyd zwar bekannt, jedoch war die katalytische Wirksamkeit dieser Verbindungen 35 in der Äthenolyse, also in Druckreaktionen des Äthylen, nicht bekannt und ebensowenig zu erwarten wie die der ganzen Verbindungsklasse. Die katalytische Wirkung

überrascht um so mehr, als das analog aufgebaute
(Trimethylstannoxy)rheniumtrioxid $[(CH_3)_3SnO]ReO_3$
katalytisch ebenso unwirksam ist wie alle anderen
oxidischen Rheniumverbindungen, so das Dirheniumheptoxid
5 Re_2O_7 , verschiedene Perrhenate mit dem Anion $[ReO_4]^-$, das
Rheniumtrioxid ReO_3 und die übrigen Rheniumoxide Re_2O_5 und
 ReO_2 . Auch $(CH_3)_3SiOReO_3$ ist unwirksam. In den Verbindungen
der Formeln I und II bedeutet Alkyl z.B. Methyl, Äthyl,
10 Propyl, Isopropyl, die verschiedenen Butylreste wie n-,
sek-, tert.- und Isobutyl, die verschiedenen Pentyl-,
Hexyl- und Octylreste, wie den 2-Äthyl-hexylrest.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten
Katalysatoren der Formel I lassen sich auf sehr einfache
15 Weise aus Re_2O_7 mit Hilfe üblicher Alkylierungsmittel
herstellen. Solche Alkylierungsmittel sind z.B. Bor-,
Aluminium-, Cadmium-, Quecksilber- und insbesondere Zink-
und Zinnverbindungen. Z. B. setzt man Dirheniumheptoxid in
einem wasserfreien, gegenüber den Rheniumverbindungen
20 inerten Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran) bei einer
Temperatur von -80 bis +60°C, vorzugsweise -30 bis +40°C, mit
einer Lösung von R_2^1Zn oder von anderen Alkylierungsmitteln
um, wobei R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, filtriert
die so entstehende Suspension über eine Tauchfritte und
25 entfernt vom Filtrat die flüchtigen Anteile. Wenn man
besonders aktive Zinkalkyle umsetzt, empfiehlt es sich, bei
den niedrigeren Temperaturen innerhalb der angegebenen
Bereiche zu arbeiten, um eine selektive Umsetzung zu den
gewünschten Rheniumverbindungen zu erhalten und so die
30 Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zu reduzieren bzw.
zu verhindern. In anderen Fällen arbeitet man zweckmäßig
bei einer Temperatur von 0 bis 60°C, vorzugsweise 10 bis
40°C. Die Verbindungen der Formel I können Feststoffe oder
Flüssigkeiten sein. Sie sind als solche zwar unempfindlich
35 gegenüber Luft und Feuchtigkeit, jedoch sind sie vor ihrer
Verwendung gut zu trocknen. Dies gilt vor allem auch für
die Trägermaterialien.

- Besonders in Betracht kommen Katalysatoren, die als Rheniumverbindung das leicht zugängliche, bei Raumtemperatur feste Methylrheniumtrioxid CH_3ReO_3 enthalten. Als Trägermaterialien eignen sich insbesondere Aluminiumoxid und Kombinationen davon mit Siliziumdioxid (z.B. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Gewichtsverhältnis 87:13), jedoch auch andere Oxide wie Titan-, Zirkon-, Niob-, Tantal- und Chromoxide für sich oder in Kombination mit Aluminium- und/oder Siliziumdioxid. Das Aluminiumoxid kann je nach Vorbehandlung sauer, neutral oder basisch sein. Die Aktivität dieser Katalysatoren kann erheblich gesteigert werden, wenn die Rheniumverbindungen auf einen durch Erhitzen möglichst weit von Wasser befreiten Träger wie Kiesel-/Aluminiumoxid aufgebracht werden. Enthält nämlich das Trägermaterial größere Feuchtigkeitsmengen, so verringert sich die Aktivität, weil dann die an Rhenium gebundene Alkylgruppe durch das Wasser teilweise als Alkan abgespalten wird, z.B. nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{ReO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HReO}_4$.
- Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man auf zeit- und energieaufwendige Arbeitsschritte verzichten und dennoch gut reproduzierbare Katalysatoren erhalten.
- Die katalytisch wirkende Rheniumverbindung wird für das vorliegende Verfahren vorteilhaft bei Raumtemperatur aus einem Lösungsmittel, vorzugsweise einer Dichlormethan-Lösung, auf den Katalysatorträger, vorteilhaft Kieselgel/Aluminiumoxid, aufgebracht, wobei lediglich der Katalysatorträger vor seiner Verwendung 2 h bei 550 bis 800°C im Stickstoffstrom von Feuchtigkeit befreit wird, damit das Katalysatorsystem nachher seine volle Aktivität entfaltet.
- Bei der Äthenolyse mit den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren ist darauf zu achten, daß Luft und Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Auch die eingesetzten Olefine sind vor ihrer Verwendung zweckmäßig gut zu

trocknen, um die Bildung von Alkanen als Nebenprodukten zu vermeiden. Die Äthenolyse wird im allgemeinen bei 3 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 bar Äthylendruck und einer Temperatur von -25 bis +70°C, zweckmäßig +20 bis 65°C durchgeführt.

5

Die Möglichkeit, bei solch relativ milden Reaktionsbedingungen zu arbeiten, ist ein besonderer Vorteil des erfundungsgemäßen Verfahrens. Es ist aber auch möglich, noch höhere Temperaturen, z. B. bis 100°C anzuwenden oder 10 bei geringerem, z. B. Atmosphärendruck, zu arbeiten. Jedoch sind hiermit gewöhnlich keine Vorteile verbunden.

Beispiele 1 bis 13 - Äthenolyse mit $(CH_3)_3ReO_3$
In einen 250 ml-Laborautoklaven aus Sicherheitsglas
15 (BÜCHI-Glasreaktor) wurde unter Rühren bei der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur eine Lösung von 13 mg (0,052 mmol) Methylrheniumtrioxid CH_3ReO_3 in 0,5 ml Dichlormethan in eine Suspension von 2000 mg Katalysatorträger SiO_2/Al_2O_3 (Gewichtsverhältnis 87 : 13, Korngröße unter 15 µm; 2 h auf 20 550°C gehalten) in 50 ml Dichlormethan (über Calciumhydrid getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt) eingetragen. Nach 5-minütigem Rühren wurden 2,5 mmol Olefin eingespritzt ($t = 0$) und ein aus Tabelle 1 ersichtlicher Äthylendruck aufgepreßt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h 25 wurden in der Flüssigphase die in der Tabelle 1 angegebenen Produkte gaschromatographisch nachgewiesen.

Beispiele 14 bis 17 - Äthenolyse mit $(CH_3)_4Re_2O_4$
Bei der Verwendung dieser Verbindung als Katalysator für die 30 Olefin-Metathese wurde ebenso verfahren wie es in den Beispielen 1 bis 13 für Methylrheniumtrioxid CH_3ReO_3 beschrieben ist, nur daß man statt der Lösung von 13 mg Methylrheniumtrioxid nun eine Lösung von 25,4 mg (0,052 mmol) Tetramethyltetraoxodirhenium $(CH_3)_4Re_2O_4$ in 0,5 ml 35 Dichlormethan in eine Suspension von 2000 mg des Katalysatorträgers eintrug. Nach einer Reaktionszeit von 5 h wurden in der Flüssigphase die in Tab. 2 angegebenen Produkte gaschromatographisch nachgewiesen.

Tabelle 1

Äthenolyse nicht-funktionalisierter und funktionalisierter
offenkettiger und cyclischer Olefine mit $(CH_3)ReO_3$

Beispiel/Ausgangs- material	Reaktions- bedingungen	Produkte	Ausbeuten a) (%)
1) cis/trans-3- Hepten	10 bar/40°C	1-Buten 1-Penten	39 39
2) β -Di-iso-but-en*	15 bar/40°C	3,3-Dimethyl- 1-but-en Isobuten	46 45
3) 1,3-Cyclohexa- dien	8 bar/28°C	1,5-Hexadien 1,3-Butadien 1,4,7-Octatrien	42 40 7
4) Cyclododecen	8 bar/30°C	1,13-Tetradeca- dien	98
5) Cycloocten	8 bar/30°C	1,9-Decadien	91
6) 1,5-Cyclo- octadien	15 bar/35°C	1,5-Hexadien 1,5,9-Decatrien	72 12
7) Cyclopenten	10 bar/28°C	1,6-Heptadien	80
8) 1,9-Cyclohexa- decadien	15 bar/40°C	1,9,17-Octadeca- trien 1,9-Decadien	12 66
9) α,α' -Diphenyl- stilben	18 bar/65°C	1,1-Diphenyl- äthylen	53
10) 2-Norbornen	13 bar/30°C	1,4-Divinylcy- clopentan	67
11) Ölsäure- methylester	15 bar/30°C	1-Decen 9-Decensäure- methylester	44 46
12) Linolsäure- äthylenester	15 bar/40°C	1-Hepten 1,4-Pentadien 9-Decensäure- äthylenester	33 31 21
13) Geranyl- aceton**	14 bar/-5°C	Isobutylene 2-Methyl-1,5- hexadien 4-(1-Butenyl)- methyl-keton	33 28 29

* 2,4,4-Trimethyl-2-penten

** $(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2C(CH_3)=CH(CH_2)_2C(=O)CH_3$

(a) Summe der jeweiligen Olefine entspricht dem Umsatz

Tabelle 2

Äthenolyse von Olefinen mit $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Beispiel/Ausgangs- material	Reaktions- bedingungen	Produkte	Ausbeuten a) (%)
14) cis/trans-3- Hepten	10 bar/40°C	1-Buten 1-Penten	35 35
15) 1,3-Cyclohexa- dien	10 bar/30°C	1,5-Hexadien 1,3-Butadien 1,3,7-Octatrien	34 30 10
16) Cyclopenten	20 bar/30°C	1,6-Heptadien	75
17) Ölsäure- methylester	15 bar/30°C	1-Decen 9-Decensäure- methylester	46 44

(a) Summe der jeweiligen Olefine entspricht dem Umsatz

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel
 $R^1_aRe_bO_c$ (I), worin a 1 bis 6, b 1 bis 4 und c 1 bis 14 sind
und die Summe von a, b und c so ist, daß sie der 5- bis
7-Wertigkeit des Rheniums gerecht wird mit der Maßgabe, daß
5 c nicht größer als 3·b ist, und worin R^1 einen Alkylrest mit
1 bis 9 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen
oder einen Aralkylrest mit 7 bis 9 C-Atomen darstellt, wobei
 R^1 wenigstens teilweise fluoriert sein kann, die Verbindungen
nicht mehr als drei Gruppen mit mehr als 6 C-Atomen je
10 Rheniumatom enthalten und an das C-Atom in α -Stellung noch
wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist, die auf
oxydische Trägermaterialien aufgebracht sind, als
Katalysatoren zur äthenolytischen Metathese olefinischer
Verbindungen.

15 2. Verfahren zur äthenolytischen Metathese von
olefinischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß
man Olefine des Typs $YCZ=CZ-(CX_2)_nR^2$ (II), worin n eine
ganze Zahl von 1 bis 28, X H oder F ist, Y H oder Alkyl
20 mit 1 bis 10 C-Atomen ist und Z H oder einen nicht-
aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen
darstellt, Y und Z jedoch nicht gleichzeitig Wasserstoff
sind, und der Substituent R^2 H, Alkyl, Halogen, $COOR^3$ oder
 OR^4 ist, worin R^3 und R^4 Alkyl mit 1 bis 15, vorzugsweise
25 1 bis 6, Kohlenstoffatomen oder Phenyl sind, das am Ring
noch 1 bis 3 Substituenten enthalten kann oder worin R^4
Trialkylsilyl R^5_3Si ist, worin R^5 Alkyl mit 1 bis 5,
vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen darstellt, mit Äthylen an
Katalysatoren umsetzt, die aus oxydischen Trägermaterialien
30 bestehen, auf die Rheniumverbindungen der im Anspruch 1
definierten Art aufgebracht sind.

35 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der Katalysatorträger im wesentlichen aus Aluminiumoxid,
Siliziumdioxid, Titan-, Zirkon-, Niob-, Tantal-, Chromoxid
oder Kombinationen davon besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Äthylendruck von 3 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 20 bar arbeitet.
5. 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur von -25 bis +70, vorzugsweise von +20 bis +65°C arbeitet.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin der Formel II ein Cycloolefin ist.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin der Formel II ein funktionalisiertes Olefin ist.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß R⁴ Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
- 25 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß R⁵ Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen ist.
10. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der aktive Bestandteil in der Formel I Methylrheniumtrioxid CH₃ReO₃ ist.

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00543

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. ⁵ C 07 C 6/04, 6/06, B 01 J 31/12

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl. ⁵	B 01 J, C 07 C

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A, P	EP, A, 0373488 (HOECHST) 20 June 1990 see claims 2-10 ---	1-10
A	US, A, 3776973 (E.T. KITTLEMAN) 4 December 1973 see claims 1-13 ---	1-3
A	US, A, 4180524 (R.E. REUSSER) 25 December 1979 see examples; claims 1-4 ---	1-3
A	FR, A, 2499083 (RHONE POULENC) 6 August 1982 see claims 1, 9 -----	1-3

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

28 June 1991 (28.06.91)

Date of Mailing of this International Search Report

27 August 1991 (27.08.91)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

BEST AVAILABLE COPY

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9100543
SA 45902

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 21/08/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A- 0373488	20-06-90	DE-A-	3940196	13-06-90
		JP-A-	2212515	23-08-90
US-A- 3776973	04-12-73	BE-A-	714622	04-11-68
		DE-A, B, C	1767376	08-06-72
		FR-A-	1561025	21-03-69
		GB-A-	1227563	07-04-71
		NL-C-	135285	
		NL-A-	6806209	04-11-68
		US-A-	3558515	26-01-71
US-A- 4180524	25-12-79	None		
FR-A- 2499083	06-08-82	None		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00543

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC	
Int.Cl ⁵ C 07 C 6/04, 6/06, B 01 J 31/12	
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete	
Klassifikationssystem	Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ Klassifikationssymbole
Int.Cl. ⁵	B 01 J, C 07 C
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A, P	EP, A, 0373488 (HOECHST) 20. Juni 1990 siehe Ansprüche 2-10 --	1-10
A	US, A, 3776973 (E.T. KITTLEMAN) 4. Dezember 1973 siehe Ansprüche 1-13 --	1-3
A	US, A, 4180524 (R.E. REUSSER) 25. Dezember 1979 siehe Beispiele; Ansprüche 1-4 --	1-3
A	FR, A, 2499083 (RHONE POULENC) 6. August 1982 siehe Ansprüche 1, 9 -----	1-3

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:
- "A" Veröffentlichung, die dem allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Juni 1991	27 AUG 1991
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevolkernachrichtigen Berichterstatters
Europäisches Patentamt	MISS T. TAZELAAR

BEST AVAILABLE COPY

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9100543
SA 45902

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 21/08/91.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0373488	20-06-90	DE-A-	3940196	13-06-90
		JP-A-	2212515	23-08-90
US-A- 3776973	04-12-73	BE-A-	714622	04-11-68
		DE-A, B, C	1767376	08-06-72
		FR-A-	1561025	21-03-69
		GB-A-	1227563	07-04-71
		NL-C-	135285	
		NL-A-	6806209	04-11-68
		US-A-	3558515	26-01-71
US-A- 4180524	25-12-79	Keine		
FR-A- 2499083	06-08-82	Keine		